

Procédé de préparation de polyamides renforcées par des fibres minérales

Publication number: FR1525016 (A)

Publication date: 1968-05-17

Inventor(s): WOLFES WOLFGANG; RENCKHOFF GUSTAV

Applicant(s): CHEMISCHE WERKE WITTEN GMBH

Classification:

- international: **C08G69/26; C08K7/04; C08K7/14; C08G69/00; C08K7/00**

- European: C08G69/26; C08K7/04; C08K7/14

Application number: FR19660063888 19660602

Priority number(s): FR19660063888 19660602; DE1965C036058 19650605

Abstract not available for **FR 1525016 (A)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 63.888

N° 1.525.016

Classification internationale :

C 08 g 20/00

Procédé de préparation de polyamides renforcées par des fibres minérales. (Invention : Wolfgang WOLFES et Gustav RENCKHOFF.)

Société dite : CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 2 juin 1966, à 15^h 45^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 du 17 mai 1968.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 5 juin 1965, sous le n° C 36.058, au nom de la demanderesse.)



On sait qu'on peut améliorer les propriétés mécaniques des polyamides par incorporation de fibres de verre courtes ou de fibres d'amiante. On obtient de très bonnes propriétés dans des polyamides contenant jusqu'à 40 % en poids de fibres minérales.

Comme les polyamides, après l'opération usuelle de condensation, constituent des masses fondues visqueuses, il est difficile d'y répartir des substances fibreuses; les matières de charge, en raison de leur structure, ont tendance à feutrer et à former des grumeaux. Il existe deux manières classiques d'opérer. Dans le premier cas, on fait passer des mèches continues de la matière fibreuse dans la masse fondue de résine synthétique et on découpe ensuite les mèches revêtues en un granulé. Cependant, en raison de la meilleure facilité de travail des polyamides chargées, on emploie de plus en plus des fibres courtes non-ordonnées, de longueur comprise entre $1 \text{ et } 4 \times 10^{-2} \text{ cm}$. Dans ce cas, les additifs sont habituellement incorporés dans la polyamide par mélange intensif à température ambiante avec le haut polymère réduit lui-même en particules aussi fines que possible et homogénéisation subséquente du mélange dans la masse fondue de polyamide à la presse à vis ou au pétrin.

Les inconvénients d'un tel procédé sont évidents : comme une fibre de verre courte a toujours tendance à feutrer en petites billes, il est très difficile de diviser ces dernières par une opération de mélange ou d'agitation à sec, même en présence d'une seconde substance, dans le cas présent une poudre ou un granulé de polyamide. En outre, la fibre de verre subit encore dans l'opération une rupture partielle. Une homogénéisation subséquente dans la masse fondue de polyamide implique une contrainte thermique supplémentaire pour le polymère.

8 210325 7

Par ailleurs une double opération de mélange est peu économique.

Dans le brevet argentin n° 142.945 en date du 11 février 1965 (demande de brevet allemand C. 31.683 IV d/39c déposée le 17 décembre 1963 au nom de la demanderesse) on décrit un procédé de préparation de polyamides sous forme de particules fines à partir de l'acide iso- et/ou téréphtalique et de diamines aliphatiques, procédé dans lequel on précondense à des températures de 20 à 150 °C les esters diphenyliques des acides avec les diamines dans un solvant inerte, le précondensat pouvant ensuite être condensé complètement à des températures plus élevées allant jusqu'au voisinage du domaine de fusion de la polyamide préparée.

Le brevet français n° 1.442.049 décrit un procédé similaire pour la préparation de polyamides d'acides dicarboxyliques aliphatiques.

Dans les deux cas on obtient des polyamides en fines particules.

La demanderesse a trouvé que l'on obtenait de la poudre de polyamide contenant des fibres minérales courtes en répartition régulière par réaction des esters diaryliques de l'acide iso- ou téréphtalique ou des acides aliphatiques dicarboxyliques avec des diamines aliphatiques dans des solvants inertes, lorsqu'on répartissait régulièrement la matière fibreuse minérale par agitation énergique dans le solvant inerte avant la condensation de la polyamide et qu'on effectuait ensuite la réaction en présence de ces matières fibreuses.

On obtient de cette manière des mélanges pulvérulents ou légèrement floconneux dans le cas de fibres d'amiante, et qui peuvent être bien travaillés sur les machines usuelles de travail des résines synthétiques ou, également, sous forme de poudre à fritter sous pression.

Lorsqu'on examine ces mélanges au microscope on voit que les particules individuelles de polyamides adhèrent directement, pour la plus grande partie d'entre elles, aux fibres minérales; ce phénomène s'oppose à ce qu'on obtient dans un mélange d'une poudre de polyamide isolée avec, par exemple, des fibres de verre courtes, qui a été obtenu par agitation dans un liquide de suspension, comme l'eau ou le méthanol. Dans ce dernier cas on observe au microscope la coexistence sans adhérence des particules de polyamides et de la matière de charge. Un traitement préalable des fibres par des adhésifs, par exemple des silanes spéciaux, permet d'améliorer encore l'adhérence des particules de polyamides à la surface du verre ou de l'amiant. Une démixtion de la polyamide et du verre n'est plus possible.

La dimension de particules de la polyamide particulière peut être modifiée par le choix du solvant lors de la précondensation. Avec du benzène on obtient une poudre très fine et avec des dialkylbenzènes on obtient déjà des particules fortement agglomérées; des mélanges appropriés de ces solvants permettent d'obtenir des dimensions intermédiaires.

Lorsque la matière de charge utilisée consiste en fibres d'amiant on doit faire appel à des quantités de solvant ou de dispersant un peu plus fortes que lors de la préparation de poudres de polyamides non chargées. Pour des fibres de verre de longueur allant jusqu'à 1×10^{-1} cm on n'est pas obligé d'utiliser des quantités supplémentaires de solvant.

En principe, les quantités de matière de charge qu'on peut mélanger avec une polyamide préparée par le procédé de condensation mentionné ci-dessus sont illimitées. Cependant, lorsqu'on travaille les polyamides par exemple sur des machines à injecter sous pression, des quantités de 10 à 40 % en poids, par rapport à la quantité totale des matières de départ, sont avantageuses.

Les polyamides, en dehors des fibres minérales courtes, peuvent encore contenir d'autres additifs tels que des colorants, des stabilisants, des agents lubrifiants ou des pigments.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf indication contraire.

Exemple 1. — Polyhexaméthylène isophthalamide/téréphthalamide (70 : 30) avec 33 % de fibres de verre courtes.

Dans un ballon rond de 2 litres équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'une colonne de fractionnement verticale, on disperse 61,5 g d'une laine de verre non ensimée, diamètre de filament 1×10^{-3} cm, longueur moyenne de filament 2×10^{-2} cm, dans 1 000 ml de benzène, par bonne agitation avec un agitateur classique à pales de verre. Pour éliminer l'humidi-

té éventuellement adhérente, on distille 50 ml de benzène. On peut ensuite constater que les fibres de verre sont réparties parfaitement régulièrement et exemptes de tout feutrage.

On dissout ensuite complètement dans le benzène chaud 159 g d'un mélange de 70 % d'isophthate de diphenyle et 30 % de téréphthate de diphenyle (0,5 mole) puis on ajoute goutte à goutte sous agitation énergique à 80 °C en 10 minutes une solution de 58 g d'hexaméthylène diamine (0,5 mole) dans 100 ml de benzène. On agite encore 1 heure. On distille ensuite le benzène sur une petite colonne et on ajoute au fur et à mesure une quantité identique de diéthylbenzène jusqu'à ce que la température intérieure soit montée à 170 °C. On termine la condensation à la même température en trois heures en distillant lentement le phénol sous forme d'azéotrope avec une partie du diéthylbenzène. Après refroidissement on essore avec soin, on lave avec du méthanol et on sèche sous vide.

On obtient une poudre qui s'écoule facilement, et dans laquelle les fibres de verre peuvent à peine être observées à l'œil nu. Au microscope on constate qu'une grande partie des particules de polyamides en forme de sphères adhèrent aux fibres de verre.

Pour contrôler la répartition régulière on prélève dans des endroits différents d'une préparation importante 6 échantillons de chacun 10 g et on extrait complètement par le mélange phénol-méthanol. On détermine le poids des fibres de verre résiduelles. On obtient une différence maximum de 1 %.

Pour la détermination de la viscosité spécifique on pèse 1,492 g de mélange et on dissout dans 100 ml d'un mélange phénol-tétrachloréthane (60 : 40). On filtre les fibres de verre résiduelles et on effectue la mesure sur le filtrat. Viscosité spécifique : 3,09.

Exemple 2. — Polyhexaméthylène isophthalamide/téréphthalamide (70 : 30) à 30 % de fibres de verre.

On opère comme décrit dans l'exemple 1 à partir de 52,7 g de fibres de verre courtes, de diamètre de filament 1×10^{-3} cm, longueur moyenne de filament 8×10^{-2} cm, apprêtées par un adhésif à base de silane, qu'on répartit régulièrement sous agitation énergique dans un mélange de 500 ml de benzène et 500 ml de diéthylbenzène. On soumet ensuite une demi-mole du mélange d'esters diphenyliques à une précondensation à 90 °C avec l'hexaméthylène diamine; on termine la condensation à 170 °C en échangeant le benzène contre 500 ml de diéthylbenzène. L'isolement du mélange de matières solides s'effectue comme dans l'exemple 1.

La viscosité spécifique est de 2,71. A l'examen

microscopique on constate que l'adhérence sur les fibres de verre est considérablement augmentée; les particules individuelles de la polyamide sont plus grosses que dans l'exemple 1.

Exemple 3. — Polyhexaméthylène adipamide contenant 30 % de fibres de verre courtes.

On met en suspension 52,7 g de fibres de verre courtes dans 1 000 ml de dodécylbenzène. On y dissout ensuite à 80 °C 149 g d'adipate de diphenyle (0,5 mole) puis on fait réagir à 80 °C avec une solution de 58 g d'hexaméthylène diamine dans 100 ml de dodécylbenzène. Au bout d'une heure on porte la température à 190 °C et on poursuit la condensation pendant encore 3 heures en distillant lentement le phénol libéré. On obtient un mélange pulvérulent homogène qui est isolé comme décrit dans l'exemple 1 mais en lavant au benzène. La viscosité spécifique est de 1,7.

Exemple 4. — Polyhexaméthylène isophthalamide/téréphtalamide (70 : 30) à 20 % de fibres d'amiante.

On met en suspension 27,4 g de fibres d'amiante 7D dans 1 200 ml de diéthylbenzène par agitation énergique. Pour cette suspension on doit utiliser un agitateur à pales à grande surface. Dans cette suspension on précondense 0,5 mole du mélange d'esters diphenyliques avec l'hexaméthylène diamine comme décrit dans l'exemple 1, et on termine la condensation à 180 °C. L'isolement du mélange de matières solides s'effectue comme décrit

dans l'exemple 1. On obtient une masse volumineuse et floconneuse. Viscosité spécifique : 2,32.

RÉSUMÉ

Procédé de préparation de poudres de polyamides contenant des fibres minérales courtes en répartition régulière par réaction des esters diaryliques de l'acide iso- et/ou téréphtalique et/ou d'acides aliphatiques dicarboxyliques avec des diamines aliphatiques primaires dans des solvants inertes, remarquable notamment par les points suivants, considérés isolément ou en combinaison :

1° On répartit régulièrement la matière fibreuse minérale dans le solvant inerte par agitation énergique avant condensation de la polyamide et on effectue ensuite la réaction en présence de ladite matière fibreuse;

2° On utilise des fibres de verre présentant de préférence une réaction neutre et un diamètre moyen de 1×10^{-4} cm à 2×10^{-3} cm avec une longueur moyenne de 5×10^{-3} cm à 1×10^{-1} cm;

3° On ajoute de préférence de 10 à 40 % en poids de fibres de verre.

Société dite :

CHEMISCHE WERKE WITTEN
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD, G. HOUSSARD,
J.-F. BOISSEL & M. DE HAAS